

530707

(12) NACH DEM VEREINBAR ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
29. April 2004 (29.04.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2004/035650 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C08G 18/40,  
18/63, 18/48

(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGE-  
SELLSCHAFT; 67056 LUDWIGSHAFEN (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/011014

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(22) Internationales Anmeldedatum:  
6. Oktober 2003 (06.10.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
102 48 084.2 15. Oktober 2002 (15.10.2002) DE

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): ZASCHKE, Bernd [DE/DE]; Am Hang 19, 01561 Schönfeld (DE). EMGE, Andreas [DE/DE]; Hauptstr.156, 49448 Lemförde (DE). KNORR, Gottfried [DE/DE]; Waldweg 8, 01987 Schwarzheide (DE). MALOTKI, Peter [DE/DE]; Lerchenweg 2, 49448 Lemförde (DE). SEIFERT, Holger [DE/DE]; Käthe-Kollwitz-Str. 15, 49163 Bohmte (DE).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING RIGID POLYURETHANE FOAMS BY MEANS OF GRAFT POLYHYDRIC ALCOHOLS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON POLYURETHAN-HARTSCHAUMSTOFFEN MIT GRAFTPOLYOLEN

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing rigid polyurethane foams by reacting polyisocyanates with compounds having at least two atoms of hydrogen which are reactive with respect to isocyanate groups in the presence of catalysts and foam-forming products. Said invention is characterised in that the compounds having at least two atoms of hydrogen which are reactive with respect to isocyanate groups contain at least graft polyhydric alcohol which is obtained by *in situ* polymerisation of ethylenically unsaturated monomers in polyether alcohols.

(57) Zusammenfassung: Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Polyurethan-Hartschaumstoffen durch Umsetzung von a) Polyisocyanaten mit b) Verbindungen mit mindestens zwei mit Isocyanatgruppen reaktiven Wasserstoffatomen in Gegenwart von c) Katalysatoren, d) Treibmitteln, wobei die Verbindungen mit mindestens zwei mit Isocyanatgruppen reaktiven Wasserstoffatomen mindestens ein Graftpolyol, herstellbar durch *in situ* Polymerisation von ethylenisch ungesättigten Monomeren in Polyetheralkoholen, enthalten.

BEST AVAILABLE COPY

WO 2004/035650 A1

## VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON POLYURETHAN-HARTSCHAUMSTOFFEN MIT GRAFTPOLYOLEN

## Beschreibung

5

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Polyurethan-Hartschaumstoffen durch Umsetzung von Polyisocyanaten mit Verbindungen mit mindestens zwei mit Isocyanatgruppen reaktiven Wasserstoffatomen.

10

Polyurethan-Hartschaumstoffe sind seit langem bekannt und werden vorwiegend zur Wärme- und Kälteisolation, z.B. in Kühlgeräten, in Warmwasserspeichern, in Fernwärmerohren oder im Bauwesen, beispielsweise in Sandwichelementen, eingesetzt. Eine zusammen-

15 fassende Übersicht über die Herstellung und Anwendung Polyurethan-Hartschaumstoffen findet sich beispielsweise im Kunststoff-Handbuch, Band 7, Polyurethane 1. Auflage 1966, herausgegeben von Dr. R. Vieweg und Dr. A. Höchtlen, 2. Auflage 1983, herausgegeben von Dr. Günter Oertel, und 3. Auflage 1993, heraus-

20 gegeben von Dr. Günter Oertel, Carl Hanser Verlag, München, Wien.

Bei der technischen Herstellung von Polyurethan-Hartschaumstoffen, insbesondere von Sandwich-Elementen, oder der Herstellung von Kühlgeräten, ist die Aushärtung der Schaumstoffe

25 von besonderer Bedeutung.

Durch schnellere Entformzeiten wird die Kapazität der bestehenden Produktionslinien erhöht, ohne dass weitere Investitionen in Maschinentechnik erforderlich sind. Bei der Herstellung von Sandwich-Elementen erlaubt die schnellere Aushärtung eine schnellere

30 Doppelbandgeschwindigkeit und damit einen höheren Output pro Zeiteinheit.

Im Stand der Technik sind eine Reihe von Möglichkeiten bekannt,

35 die Entformzeiten zu senken.

So beschreibt DE19630787 Polyurethane mit einer verbesserten Aushärtung durch den Einsatz aminhaltiger Polyole.

40 CA 2135352 beschreibt Polyurethane mit gutem Entformungsverhalten durch Einsatz eines mit Saccharose gestarteten Polyols.

Gemäß JP 07082335 wird die Entformung durch den Einsatz eines Gemisches aus 1,3,5-Tris(3-aminopropyl)hexahydro-s-Triazin,

45 Pentamethyldiethylentriamin, Bis(2-dimethylaminoethyl)ether als Katalysatoren verbessert.

Gemäß JP 2001158815 erreicht man eine gute Entformung durch den Einsatz eines Gemisches aus aromatischen Polyesteralkoholen mit einer Hydroxylzahl im Bereich zwischen 405-500 mgKOH/g und einer Funktionalität von 2 bis 3 und Polyetheralkoholen auf Basis von  
5 TDA und Propylenoxid und/oder Butylenoxid mit einer Hydroxylzahl zwischen 300-450 mgKOH/g und einer Funktionalität von 3 bis 4.

Gemäß JP 10101762 wird eine gute Entformung durch ein Saccharose-Alkylenoxid-Polyol mit einer Molmasse über 300 und einer  
10 Funktionalität über 3 erreicht.

Gemäß JP 02180916 erzielt man eine gute Entformung durch ein aromatisches Polyesterol mit einer Funktionalität zwischen 2,2 und 3,6, und einer Hydroxylzahl zwischen 200 und 550 mgKOH/g,  
15 hergestellt durch Veresterung einer aromatischen Polycarbonsäure mit Diethylenglykol und einem trifunktionellem Alkohol.

Typischerweise wird also sowohl für Schaumstoffe zur Anwendung in Kühlgeräten als auch für Sandwichelemente entweder mit einer  
20 modifizierten Katalyse und/oder mit hochfunktionellen oder eigenreaktiven Amin-gestarteten Polyolen mit hoher Hydroxylzahl gearbeitet, um eine hohe Vernetzung und damit eine schnellere Aushärtung zu erzielen.

25 Durch die erhöhte Vernetzung verschlechtert sich häufig die Fließfähigkeit der Reaktionsgemische, so dass eine höhere Menge an Material erforderlich ist, um einen Hohlraum (z.B. ein Formwerkzeug oder ein Kühlschrankgehäuse zu füllen.

30 Aufgabe der Erfindung war es, Polyurethan-Hartschaumstoffe bereitzustellen, die sich durch gute Aushärtung und Entformbarkeit bei einem optimalen Fließverhalten sowie gute mechanische Eigenschaften, insbesondere gute Druckfestigkeit, auszeichnen.

35 Die Aufgabe konnte überraschenderweise dadurch gelöst werden, dass die Polyolkomponente zu einem Teil oder vollständig aus Graft-Polyolen besteht.

Gegenstand der Erfindung ist somit ein Verfahren zur Herstellung  
40 von Polyurethan-Hartschaumstoffen durch Umsetzung von

- a) Polyisocyanaten mit
- b) Verbindungen mit mindestens zwei mit Isocyanatgruppen reaktiven Wasserstoffatomen in Gegenwart von
- 45 c) Katalysatoren
- d) Treibmitteln,

dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindungen mit mindestens zwei mit Isocyanatgruppen reaktiven Wasserstoffatomen mindestens ein Graftpolyol, herstellbar durch in situ Polymerisation von ethylenisch ungesättigten Monomeren in Polyetheralkoholen, enthalten.  
5 halten.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Polyurethan-Hartschaumstoffe sind üblicherweise geschlossenzellig, das heißt, der Anteil an geschlossenen Zellen im Schaumstoff ist mindestens 88 %, vorzugsweise mindestens 95 %.

Die erfindungsgemäß eingesetzten Graftpolyole können in einer Menge bis zu 100 Gew.-% eingesetzt werden. Vorzugsweise erfolgt der Einsatz in einer Menge von 0,5 bis 70 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Komponente b).

Bei der Herstellung von Kühlgeräten erfolgt der Einsatz der Graft-Polyole vorzugsweise in einer Menge von 3 Gew.-% bis 70 Gew.-%, besonders bevorzugt von 3 Gew.-% bis 50 Gew.-%, insbesondere in einer Menge von 3 Gew.-% bis 35 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht der Komponente b).

Bei der Herstellung von Sandwich-Elementen werden die Graft-Polyole vorzugsweise in einer Menge von 0,5 bis 35 Gew.-%, vorzugsweise auf 0,5 bis 25 Gew.-% und insbesondere 1 bis 20 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht der Komponente b), eingesetzt.

Die Graft-Polyole enthaltenden Polyolmischungen sind meist wenig lagerstabil. Um die Systeme verarbeitbar zu machen, erfolgt bei der Herstellung von Kühlgeräten vorzugsweise ein permanentes Rühren während Maschinenverschäumung.

Bei der Herstellung von Sandwich-Elementen sollte vorzugsweise eine Zusatzkomponente aus einem geeigneten Polyol, wie Polypropylenglykolen mit einem Molekulargewicht im Bereich zwischen 300 und 1500 g/mol, und dem Graftpolyol formuliert werden, die dann wochen- bis monatelang phasenstabil ist. Diese wird dann im Mischkopf zu den übrigen Komponenten zudosiert. Die Lagerstabilität der Polyolmischungen kann durch die Anwesenheit von üblichen Silikonstabilisatoren weiter erhöht werden.

Die für das erfindungsgemäße Verfahren eingesetzten Graftpolyole haben üblicherweise eine Hydroxylzahl im Bereich zwischen 20 und 120 mgKOH/g. Ihre Herstellung kann nach üblichen und bekannten Verfahren erfolgen.

Die erfindungsgemäß eingesetzten Graftpolyole, häufig auch als Polymer-Polyole bezeichnet, sind Dispersionen von Polymeren, zu-  
meist Acrylnitril-Styren-Copolymeren, in einem Polyetheralkohol.

- 5 Graftpolyole können durch radikalische Polymerisation der  
Monomere, vorzugsweise Acrylnitril, Styrol sowie gegebenenfalls  
weiterer Monomere, eines Makromers, eines Moderators unter  
Einsatz eines Radikal-Initiators, meist Azo- oder Peroxid-  
verbindungen, in einem Polyetherol beziehungsweise Polyesterol,  
10 häufig als Trägerpolyol bezeichnet, als kontinuierlicher Phase  
hergestellt werden.

- Graftpolyole werden durch in situ Polymerisation von Acrylnitril,  
Styrol oder vorzugsweise Mischungen aus Styrol und Acrylnitril,  
15 z.B. im Gewichtsverhältnis 90:10 bis 10:90, vorzugsweise 70:30  
bis 30:70, analog den Angaben der deutschen Patentschriften  
1111394, 1222669 (US 3304273, 3383351, 3523093), 1152536  
(GB 1040452) und 1152537 (GB 987618), hergestellt.

- 20 Als Trägerpolyole kommen Verbindungen mit mindestens einer  
Funktionalität von 2 bis 8, vorzugsweise 2 bis 6, und einem  
mittleren Molekulargewicht von 300 bis 8000, vorzugsweise von  
300 bis 5000 g/mol, zur Anwendung. Die Hydroxylzahl der Poly-  
hydroxylverbindungen beträgt dabei in aller Regel 20 bis 160  
25 und vorzugsweise 28 bis 56.

- Makromere, auch als Stabilisatoren bezeichnet, sind lineare oder  
verzweigte Polyetherole mit Molekulargewichten  $\geq 1000$  g/mol, die  
mindestens eine endständige, reaktionsfähige olefinische unge-  
30 sättigte Gruppe enthalten. Die ethylenisch ungesättigte Gruppe  
kann über Reaktion mit Carbonsäure-Anhydriden, wie Maleinsäure-  
anhydrid, Fumarsäure, Acrylat- und Methacrylat-Derivaten sowie  
Isocyanat-Derivaten, wie 3-Isopropenyl-1,1-dimethylbenzyl-iso-  
cyanate, Isocyanato-ethylmethacrylate, an ein bereits bestehendes  
35 Polyol eingefügt werden. Ein weiterer Weg ist die Herstellung  
eines Polyols durch Alkoxydation von Propylenoxid und Ethylenoxid  
unter Verwendung von Startmolekülen mit Hydroxylgruppen und einer  
ethylenischen Ungesättigtheit. Beispiele für solche Makromere  
sind in den Patenten US 4 390 645, US 5 364 906, EP 0 461 800,  
40 US 4997857, US 5358984, US 5990232, WO 01/04178 und US 6013731  
beschrieben.

- Während der radikalischen Polymerisation werden die Makromere  
mit in die Copolymerkette eingebaut. Dadurch bilden sich Block-  
45 copolymere mit einem Polyether- und einen Poly-acrylnitril-  
styren-Block, welche in der Grenzfläche von kontinuierlicher  
Phase und dispergierter Phase als Phasenvermittler wirken und

das Agglomerieren der Graftpolyolpartikel unterdrücken. Der Anteil der Makromere beträgt üblicherweise 1 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der zur Herstellung des Graftpolyols eingesetzten Monomere.

5

Zur Herstellung von Graftpolyolen werden üblicherweise Moderatoren, auch als Kettenüberträger bezeichnet, eingesetzt. Der Einsatz und die Funktion dieser Moderatoren wird beispielsweise in US 4 689 354, EP 0 365 986, EP 0 510 533 und EP 0 640 633, EP 008 444, EP 0731 118 B1 beschrieben. Die Moderatoren verringern durch Kettenübertragung des wachsenden Radikals das Molekulargewicht der sich bildenden Copolymere, wodurch die Vernetzung zwischen den Polymermolekülen verringert wird, was die Viskosität und die Dispersionsstabilität sowie die Filtrierbarkeit der Graftpolyole beeinflusst. Der Anteil der Moderatoren beträgt üblicherweise 0,5 bis 25 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der zur Herstellung des Graftpolyols eingesetzten Monomere. Moderatoren, die üblicherweise zur Herstellung von Graftpolyolen eingesetzt werden, sind Alkohole, wie 1-Butanol, 2-Butanol, Isopropanol, Ethanol, Methanol, Cyclohexan, Toluene, Mercaptane, wie Ethanthiol, 1-Heptanthiol, 2-Octanethiol, 1-Dodecanthiol, Thiophenol, 2-Ethylhexylthioglycolate, Methylthioglycolate, Cyclohexylmercaptan sowie Enol-etherverbindungen, Morpholine und  $\alpha$ -(Benzoyloxy)styren.

25

Zur Initiierung der radikalischen Polymersisation werden üblicherweise Peroxid- oder Azo-Verbindungen, wie Dibenzoylperoxide, Lauroyl peroxide, t-Amylperoxy-2-ethylhexanoate, Di-t-butyl peroxide, Diisopropyl peroxide carbonate, t-Butylperoxy-2-ethylhexanoate, t-Butylperpivalate, t-Butylperneodecanoate, t-Butylperbenzoate, t-Butylpercrotonate, t-Butylperisobutyrate, t-Butylperoxy-1-methylpropanoate, t-Butylperoxy-2-ethylpentanoate, t-Butylperoxyoctanoate und di-t-butylperphthalate, 2,2'-Azobis(2,4-dimethyl-valereronitrile), 2,2'-Azobisisobutyronitrile (AIBN), Dimethyl-2,2'-azobisisobutyrate, 2,2'-Azobis(2-methylbutyronitrile) (AMBN), 1,1'-Azobis(1-cyclohexanecarbonitrile) eingesetzt. Der Anteil der Initiatoren beträgt üblicherweise 0,1 bis 6 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der zur Herstellung des Graftpolyols eingesetzten Monomere.

40

Die radikalische Polymerisation zur Herstellung von Graftpolyolen wird aufgrund der Reaktionsgeschwindigkeit der Monomere sowie der Halbwertszeit der Initiatoren üblicherweise bei Temperaturen von 70 bis 150°C und einem Druck bis zu 20 bar durchgeführt. Bevorzugte Reaktionsbedingungen zur Herstellung von Graftpolyolen sind

45

Temperaturen von 80 bis 140°C, bei einem Druck von Atmosphärendruck bis 15 bar.

Die für das erfindungsgemäße Verfahren eingesetzten Graftpolyole  
5 können in einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens unter Verwendung von Trägerpolyolen hergestellt werden, die in ihren Eigenschaften üblichen und bekannten Weichschaum-Polyetheralkoholen entsprechen. Derartige Polyetheralkohole haben zumeist eine Funktionalität von 2 bis 8 und eine Hydroxylzahl im Bereich  
10 zwischen 20 und 100 mgKOH/g. Ihre Herstellung erfolgt durch Anlagerung von Propylenoxid oder Gemischen aus Ethylenoxid und Propylenoxid an H-funktionelle Startsubstanzen, beispielsweise Glycerin, Trimethylolpropan oder Glykole wie Ethylenglykol oder Propylenglykol. Als Katalysatoren für die Anlagerung der Alkylen-  
15 oxide können Basen, vorzugsweise Hydroxide von Alkalimetallen, oder Multimetallcyanidkomplexe, sogenannte DMC-Katalysatoren, eingesetzt werden. Derartige Graftpolyole haben zumeist eine Hydroxylzahl im Bereich zwischen 10 und 70 mgKOH/g bei einem Feststoffgehalt von 35 bis 60 %.

20 In einer besonderen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens werden als Trägerpolyole solche Polyetheralkohole eingesetzt, wie sie üblicherweise zur Herstellung von Polyurethan-Hartschaumstoffen verwendet werden. Derartige Polyetheralkohole  
25 haben zumeist eine Funktionalität von 2 bis 8 und eine Hydroxylzahl im Bereich zwischen 100 und 800 mgKOH/g. Als Startsubstanzen werden mehrfunktionelle Alkohole, wie Glycerin, Trimethylolpropan oder Zuckeralkohole, wie Sorbit, Saccharose oder Glucose, aliphatische Amine, wie Ethylendiamin, oder aromatische Amine,  
30 wie Toluyldiamin (TDA), Diphenylmethandiamin (MDA) oder Gemische aus MDA und Polyphenylen-Polymethylen-Polyaminen eingesetzt. Als Alkylenoxide werden Propylenoxid oder Gemische aus Ethylenoxid und Propylenoxid eingesetzt. Derartige Graftpolyole haben zumeist eine Hydroxylzahl im Bereich zwischen 60 und  
35 150 mgKOH/g bei einem Feststoffgehalt von 35 bis 60 %.

Durch den Einsatz derartiger Graftpolyole lassen sich höhere Vernetzungsdichten des Polyurethannetzwerkes erzielen als mit den bekannten Graftpolyolen auf Basis von Weichschaum-Trägerpolyolen.

40 Die erfindungsgemäß eingesetzten Graftpolyole haben vorzugsweise eine Teilchengröße der Polymere von 0,1 µm bis 8 µm, vorzugsweise 0,2 µm bis 4 µm mit einem Maximum bei der Teilchengröße bei 0,2 bis 3 µm vorzugsweise bei 0,2 bis 2,0 µm. Der Feststoffgehalt der  
45 Graftpolyole liegt zumeist in einem Bereich von 10 bis 60 Gew.-%, bezogen auf das Polyol.

Vorzugsweise eingesetzte derartige Graftpolyole haben als Trägerpolyole Polyetheralkohole mit einer Hydroxylzahl zwischen 130 und 240 mgKOH/g, deren Startsubstanz vicinales TDA ist, an welches Propylenoxid oder ein Gemisch aus 5 bis 12 Gew.-% Ethylenoxid und 5 88 bis 95 Gew.-% Propylenoxid angelagert wird. Die so erhaltenen Graft-Polyole haben vorzugsweise eine Hydroxylzahl zwischen 70 und 100 mgKOH/g, einen Feststoffgehalt zwischen 40 und 55 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Graftpolyol. Als Monomere wird vorzugsweise ein Gemisch aus Acrylnitril und Styrol im Gewichts-  
10 verhältnis von 1:3 bis 3:1, vorzugsweise 1:2 eingesetzt.

In einer weiteren Ausführungsform derartiger Graftpolyole werden als Trägerpolyole Polyetheralkohole mit einer Hydroxylzahl im Bereich zwischen 140 und 240 mgKOH/g eingesetzt, die durch  
15 Anlagerung von Alkylenoxiden, insbesondere Propylenoxid oder Gemischen aus Propylenoxid und Ethylenoxid an übliche zwei- oder dreifunktionelle Startsubstanzen, wie Glykole, Glycerin und/oder Trimethylolpropan hergestellt werden. Derartige Graft-Polyole haben vorzugsweise eine Hydroxylzahl im Bereich zwischen 70 und  
20 110 mgKOH/g und einen Feststoffgehalt zwischen 30 und 70 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des gesamten Graftpolyols.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemäß eingesetzten Graftpolyole ist die Teilchengrößenverteilung  
25 bimodal, das heißt, die Verteilungskurve der Teilchengröße weist zwei Maxima auf. Derartige Graftpolyole können beispielsweise hergestellt werden, durch Mischen von Graftpolyolen mit monomodaler Teilchengrößenverteilung und unterschiedlicher Teilchengröße im entsprechenden Verhältnis aber auch indem man als  
30 Trägerpolyol in der Reaktionsvorlage ein Polyol verwendet, das bereits Polymerisate aus olefinisch ungesättigten Monomeren enthält. Die Teilchengröße liegt auch bei dieser Ausführungsform im oben beschriebenen Bereich.

Die erfindungsgemäß eingesetzten Graftpolyole können in kontinuierlichen Verfahren und diskontinuierlichen Verfahren hergestellt werden. Die Synthese von Graftpolyolen nach beiden Verfahren ist bekannt und wird in einer Reihe von Beispielen beschrieben. So wird die Synthese von Graftpolyolen nach den Semi Batch Verfahren  
40 in den folgenden Patenten beschrieben: EP 439755, US 4522976, EP 163188, US 5830944, EP 894812, US 4394491 A, WO 87/03886, WO 97/44368, US 5554662. Eine Sonderform des Semi Batch Verfahrens ist das Semi Batch Saatverfahren, bei dem in der Reaktionsvorlage zusätzlich ein Graftpolyol als Saat eingesetzt wird,  
45 beispielsweise beschrieben in EP 510533, EP 786480 sowie in EP 698628. Die Synthese von Graftpolyolen nach einem kontinuierlichen Verfahren ist ebenfalls bekannt und wird unter anderem



in WO 00/59971, WO 99/31160, US 5955534, US 5496894, US 5364906, US 5268418, US 6143803, EP 0768324 beschrieben.

Zu den übrigen für das erfindungsgemäße Verfahren eingesetzten  
5 Einsatzstoffen ist im einzelnen folgendes zu sagen:

Als organische Polyisocyanate a) kommen vorzugsweise aromatische mehrwertige Isocyanate in Betracht.

- 10 Im einzelnen seien beispielhaft genannt: 2,4- und 2,6-Toluylen-diisocyanat (TDI) und die entsprechenden Isomerengemische, 4,4'-, 2,4'- und 2,2'-Diphenylmethan-diisocyanat (MDI) und die entsprechenden Isomerengemische, Mischungen aus 4,4'- und 2,4'-Diphenylmethan-diisocyanaten, Polyphenyl-polymethylen-polyisocyanate, Mischungen aus 4,4'-, 2,4'- und 2,2'-Diphenylmethan-diisocyanaten und Polyphenyl-polymethylen-polyisocyanaten (Roh-MDI) und Mischungen aus Roh-MDI und Toluylendiisocyanaten. Die organischen Di- und Polyisocyanate können einzeln oder in Form von Mischungen eingesetzt werden.

20

Häufig werden auch sogenannte modifizierte mehrwertige Isocyanate, d.h. Produkte, die durch chemische Umsetzung organischer Di- und/oder Polyisocyanate erhalten werden, verwendet. Beispielhaft genannt seien Isocyanurat- und/oder Urethangruppen ent-

- 25 haltende Di- und/oder Polyisocyanate. Die modifizierten Polyisocyanate können gegebenenfalls miteinander oder mit unmodifizierten organischen Polyisocyanaten wie z.B. 2,4'-, 4,4'-Diphenylmethan-diisocyanat, Roh-MDI, 2,4- und/oder 2,6-Toluylen-diisocyanat gemischt werden.

30

Daneben können auch Umsetzungsprodukte von mehrwertigen Isocyanaten mit mehrwertigen Polyolen, sowie deren Mischungen mit anderen Di- und Polyisocyanaten Verwendung finden.

- 35 Besonders bewährt hat sich als organisches Polyisocyanat Roh-MDI mit einem NCO-Gehalt von 29 bis 33 Gew.-% und einer Viskosität bei 25°C im Bereich von 150 bis 1000 mPa.s.

- Als Verbindungen mit mindestens zwei gegenüber Isocyanat reaktiven Wasserstoffatomen b), die gemeinsam mit den erfindungsgemäß eingesetzten Graftpolyolen verwendet werden können, kommen insbesondere Polyetheralkohole und/oder Polyesteralkohole mit OH-Zahlen im Bereich von 100 bis 1200 mgKOH/g zum Einsatz.

- 45 Die gemeinsam mit den erfindungsgemäß eingesetzten Graftpolyolen eingesetzten Polyesteralkohole werden zumeist durch Kondensation von mehrfunktionellen Alkoholen, vorzugsweise Diolen, mit 2 bis

12 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, mit mehrfunktionellen Carbonsäuren mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, beispielsweise Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Decandicarbonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure und vorzugsweise Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure und die isomeren Naphthalindicarbonsäuren, hergestellt.

Die gemeinsam mit den erfindungsgemäß eingesetzten Graftpolyolen verwendeten Polyetheralkohole haben zumeist eine Funktionalität zwischen 2 und 8, insbesondere 3 bis 8.

Insbesondere kommen Polyetherpolyole, die nach bekannten Verfahren, beispielsweise durch anionische Polymerisation von Alkylenoxiden in Gegenwart von Katalysatoren, vorzugsweise Alkalihydroxiden, hergestellt werden, zum Einsatz.

Als Alkylenoxide werden zumeist Ethylenoxid und/oder Propylenoxid, vorzugsweise reines 1,2-Propylenoxid eingesetzt.

Als Startmoleküle kommen insbesondere Verbindungen mit mindestens 3, vorzugsweise 4 bis 8 Hydroxylgruppen oder mit mindestens zwei primären Aminogruppen im Molekül zum Einsatz.

Als Startmoleküle mit mindestens 3, vorzugsweise 4 bis 8 Hydroxylgruppen im Molekül werden vorzugsweise Trimethylpropan, Glycerin, Pentaerythrit, Zuckerverbindungen wie beispielsweise Glucose, Sorbit, Mannit und Saccharose, mehrwertige Phenole, Resole, wie z.B. oligomere Kondensationsprodukte aus Phenol und Formaldehyd und Mannich-Kondensate aus Phenolen, Formaldehyd und Dialkanolaminen sowie Melamin eingesetzt.

Als Startmoleküle mit mindestens zwei primären Aminogruppen im Molekül werden vorzugsweise aromatische Di- und/oder Polyamine, beispielsweise Phenylendiamine, 2,3-, 2,4-, 3,4- und 2,6-Toluyldiamin und 4,4'-, 2,4'- und 2,2'-Diamino-diphenylmethan sowie aliphatische Di- und Polyamine, wie Ethylendiamin, eingesetzt.

Die Polyetherpolyole besitzen eine Funktionalität von vorzugsweise 3 bis 8 und Hydroxylzahlen von vorzugsweise 100 mgKOH/g bis 1200 mgKOH/g und insbesondere 240 mgKOH/g bis 570 mgKOH/g.

Durch den Einsatz von difunktionellen Polyolen, beispielsweise Polyethylenglykole und/oder Polypropylenglykole - mit einem Molgewicht im Bereich zwischen 500 bis 1500 - in der Polyol-

komponente kann die Viskosität der Polyolkomponente angepasst werden.

Zu den Verbindungen mit mindestens zwei gegenüber Isocyanat reaktiven Wasserstoffatomen b) gehören auch die gegebenenfalls mitverwendeten Kettenverlängerer und Vernetzer. Die PUR-Hartschaumstoffe können ohne oder unter Mitverwendung von Kettenverlängerungs- und/oder Vernetzungsmitteln hergestellt werden. Zur Modifizierung der mechanischen Eigenschaften kann sich der Zusatz von difunktionellen Kettenverlängerungsmitteln, tri- und höherfunktionellen Vernetzungsmitteln oder gegebenenfalls auch Gemischen davon als vorteilhaft erweisen. Als Kettenverlängerungs- und/oder Vernetzungsmittel verwendet werden vorzugsweise Alkanolamine und insbesondere Diole und/oder Triole mit Molekulargewichten kleiner als 400, vorzugsweise 60 bis 300.

Kettenverlängerungsmittel, Vernetzungsmittel oder Mischungen davon werden zweckmäßigerweise in einer Menge von 1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Polyolkomponente b), eingesetzt.

Weitere Angaben zu den verwendeten Polyetheralkoholen und Polyesteralkoholen sowie ihrer Herstellung finden sich beispielsweise im Kunststoffhandbuch, Band 7 "Polyurethane", herausgegeben von Günter Oertel, Carl-Hanser-Verlag München, 3. Auflage, 1993.

Als Katalysatoren c) werden insbesondere Verbindungen eingesetzt, welche die Reaktion der Isocyanatgruppen mit den mit Isocyanatgruppen reaktiven Gruppen stark beschleunigen. Solche Katalysatoren sind stark basische Amine, wie z.B. sekundäre aliphatische Amine, Imidazole, Amidine, sowie Alkanolamine oder organische Metallverbindungen, insbesondere organische Zinnverbindungen.

Wenn in den Polyurethan-Hartschaum auch Isocyanuratgruppen eingebaut werden sollen, werden dafür spezielle Katalysatoren benötigt. Als Isocyanurat-Katalysatoren werden üblicherweise Metallcarboxylate, insbesondere Kaliumacetat und dessen Lösungen, eingesetzt.

Die Katalysatoren können, je nach Erfordernis, allein oder in beliebigen Mischungen untereinander eingesetzt werden.

Als Treibmittel d) kann vorzugsweise Wasser verwendet werden, das mit Isocyanatgruppen unter Abspaltung von Kohlendioxid reagiert. In Kombination mit oder an Stelle von Wasser können auch sogenannte physikalische Treibmittel eingesetzt werden.

Dabei handelt es sich um gegenüber den Einsatzkomponenten inerte Verbindungen, die zumeist bei Raumtemperatur flüssig sind und bei den Bedingungen der Urethanreaktion verdampfen. Vorzugsweise liegt der Siedepunkt dieser Verbindungen unter 50°C. Zu

5 den physikalischen Treibmitteln zählen auch Verbindungen, die bei Raumtemperatur gasförmig sind und unter Druck in die Einsatzkomponenten eingebracht bzw. in ihnen gelöst werden, beispielsweise Kohlendioxid, niedrigsiedende Alkane und Fluoralkane.

- 10 Die Verbindungen werden zumeist ausgewählt aus der Gruppe, enthaltend Alkane und/oder Cycloalkane mit mindestens 4 Kohlenstoffatomen, Dialkylether, Ester, Ketone, Acetale, Fluoralkane mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, und Tetraalkylsilane mit 1 bis
- 15 silan. 3 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette, insbesondere Tetramethyl-

Als Beispiele seien genannt Propan, n-Butan, iso- und Cyclobutan, n-, iso- und Cyclopentan, Cyclohexan, Dimethylether, Methylethylether, Methylbutylether, Ameisensäuremethylester, Aceton, sowie

- 20 Fluoralkane, die in der Troposphäre abgebaut werden können und deshalb für die Ozonschicht unschädlich sind, wie Trifluormethan, Difluormethan, 1,1,1,3,3-Pentafluorbutan, 1,1,1,3,3-Pentafluorpropan, 1,1,1,2-Tetrafluorethan, Difluorethan und Heptafluorpropan. Bevorzugt eingesetzt werden Kohlenwasserstoffe ohne
- 25 Halogenatome, insbesondere Pentane, gegebenenfalls im Gemisch mit Propan und Butanen. Die genannten physikalischen Treibmittel können allein oder in beliebigen Kombinationen untereinander eingesetzt werden.

- 30 Das erfindungsgemäße Verfahren kann, falls erforderlich, in Anwesenheit von Flammenschutzmitteln sowie üblichen Hilfsmitteln und/oder Zusatzstoffen Hilfs- und/oder Zusatzstoffen durchgeführt werden.

- 35 Als Flammenschutzmittel können organische Phosphorsäure- und oder Phosphonsäureester zur Anwendung kommen. Vorzugsweise werden gegenüber Isocyanatgruppen nicht reaktive Verbindungen eingesetzt. Auch Chlor enthaltende Phosphorsäureester gehören zu den bevorzugten Verbindungen.

40

Typischer Vertreter dieser Gruppe von Flammenschutzmitteln sind Triethylphosphat, Diphenylkresylphosphat, Tris-(Chlorpropyl)-phosphat sowie Diethylethanphosphonat.

- 45 Daneben können auch Brom enthaltende Flammenschutzmittel zum Einsatz kommen. Als Brom enthaltende Flammenschutzmittel werden vorzugsweise gegenüber der Isocyanatgruppe reaktive Gruppen auf-

weisende Verbindungen eingesetzt. Derartige Verbindungen sind Ester der Tetrabromphthalsäure mit aliphatischen Diolen und Alkoxylierungsprodukte des Dibrombutendiols. Auch Verbindungen, die sich aus der Reihe der bromierten, OH-Gruppen enthaltenden Neopentylverbindungen ableiten, können zur Anwendung kommen.

Als Hilfsmittel und/oder Zusatzstoffe kommen die für diesen Zweck an sich bekannten Stoffe, beispielsweise oberflächenaktive Substanzen, Schaumstabilisatoren, Zellregler, Füllstoffe, Pigmente, Farbstoffe, Flammenschutzmittel, Hydrolyseschutzmittel, Antistatika, fungistatisch und bakteriostatisch wirkende Mittel zum Einsatz.

Nähere Angaben über die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens eingesetzten Ausgangsstoffe, Treibmittel, Katalysatoren sowie Hilfs- und/oder Zusatzstoffe finden sich beispielsweise im Kunststoffhandbuch, Band 7, "Polyurethane" Carl-Hanser-Verlag München, 1. Auflage, 1966, 2. Auflage, 1983 und 3. Auflage, 1993.

Zur Herstellung der Polyurethan-Hartschaumstoffe werden die Polyisocyanate a), und die Verbindungen mit mindestens zwei mit Isocyanatgruppen reaktiven Wasserstoffatomen b) in solchen Mengen zur Umsetzung gebracht, dass der Isocyanatindex in einem Bereich zwischen 100 und 220, vorzugsweise zwischen 115 und 195, liegt. Die Polyurethan-Hartschaumstoffe können diskontinuierlich oder kontinuierlich mit Hilfe bekannter Mischvorrichtungen hergestellt werden.

Bei der Herstellung von Polyisocyanuratschäumen kann auch mit einem höheren Index, vorzugsweise bis 350, gearbeitet werden.

Üblicherweise werden die erfindungsgemäßen PUR-Hartschaumstoffe nach dem Zweikomponenten-Verfahren hergestellt. Bei diesem Verfahren werden die Verbindungen mit mindestens zwei gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Wasserstoffatomen b), mit den Flammschutzmitteln, den Katalysatoren c), den Treibmitteln d), sowie den weiteren Hilfs- und/oder Zusatzstoffen zu einer sogenannten Polyolkomponente vermischt und diese mit den Polyisocyanaten oder Mischungen aus den Polyisocyanaten und gegebenenfalls Treibmitteln, auch als Isocyanatkomponente bezeichnet, zur Umsetzung gebracht.

Die Ausgangskomponenten werden zumeist bei einer Temperatur von 15 bis 35°C, vorzugsweise von 20 bis 30°C gemischt. Das Reaktionsgemisch kann mit Hoch- oder Niederdruckdosiermaschinen in geschlossene Stützwerkzeuge gegossen werden. Nach dieser

Technologie werden z.B. diskontinuierlich Sandwichelemente gefertigt.

Daneben kann das Reaktionsgemisch auch frei auf Flächen oder  
5 in offene Hohlräume gegossen oder gespritzt werden. Nach diesem Verfahren lassen sich Dächer bzw. komplizierte Behälter vor Ort isolieren.

Auch die kontinuierliche Vermischung der Isocyanatkomponente mit  
10 der Polyolkomponente zur Herstellung von Sandwich- oder Dämmelementen auf Doppelbandanlagen ist eine bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens. Bei dieser Technologie ist es üblich, die Katalysatoren und die Treibmittel über weitere Dosierpumpen in die Polkomponente zu dosieren. Dabei können die  
15 eingesetzten Komponenten in bis zu 8 Einzelkomponenten aufgeteilt werden. Die Verschäumrezepturen lassen sich, abgeleitet von dem Zweikomponentenverfahren in einfacher Weise auf die Verarbeitung von Mehrkomponentensystemen umrechnen.

20 Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Polyurethan-Hartschaumstoffe zeichnen sich, wie oben dargestellt, durch optimale Verarbeitungseigenschaften, insbesondere eine gute Aushärtung, aus. Überraschenderweise zeigen die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Polyurethan-Hartschaumstoffe eine  
25 verringerte Neigung zur Bildung von Lunkern.

Durch die im Vergleich zu üblichen Hartschaum-Polyetheralkoholen geringere Hydroxylzahl der eingesetzten Graftpolyole kann die Menge an Isocyanat für die Herstellung der Schaumstoffe ver-  
30 ringert werden.

Die Erfindung soll an nachstehenden Beispielen näher erläutert werden.

### 35 Messmethoden

1) Die Härtung wurde mit dem Bolzentest ermittelt. Dazu wird  
2, 3 und 4 Minuten nach Vermischung der Komponenten in einem Polystyrol-Becher ein Stahlbolzen mit einer Kugelkalotte von  
40 10 mm Radius mit einer Zug/Druckprüfmaschine 10 mm tief in den entstandenen Schaumpilz eingedrückt. Die dafür erforderliche Maximalkraft in N ist ein Maß für die Härtung des Schaumstoffs. Angegeben ist jeweils die Summe der gemessenen  
45 Maximalkräfte nach 2, 3 und 4 Minuten.

- 2) Die Fließfähigkeit wurde mit dem Schlauchtest ermittelt. Dazu werden 100 g des durch Vermischen der Komponenten erhaltenen Reaktionsgemischs in einen Kunststoffschlauch mit 45 mm Durchmesser gegossen und der Schlauch verschlossen. Die Länge des Fließwegs im Kunststoffschlauch in cm ist ein Maß für die Fließfähigkeit.
- 3) Die Wärmeleitfähigkeit wurde bestimmt nach DIN 52 616-77. Zur Herstellung der Prüfkörper wurde das Polyurethan-Reaktionsgemisch in eine Form der Maße 22,5 X 22,5 X 22 cm gegossen (10 % Überfüllung) und nach einigen Stunden ein Prüfkörper der Dimension 20X20X5 cm aus der Mitte geschnitten.
- 4) Die Druckfestigkeit wurde bestimmt nach nach DIN 52 421/DIN EN ISO 604.
- 5) Visuelle Beurteilung der Schaumstruktur/Feinzelligkeit des Schaums. 1: sehr feinzellig; 2: feinzellig; 3: leicht grobzellig; 4: grobzellig. Der Anteil an geschlossenen Zellen wurde bestimmt nach ISO 4590.
- 6) Visuelle Beurteilung der Tendenz zur Bildung von Bodenstörungen bzw. Lunkern der Sandwichelemente. 1: sehr glatte Oberfläche, keinerlei Bodenstörungen/Lunker an der Unterseite des Sandwichelements; 2: sehr vereinzelt schwache Bodenstörungen/Lunker an der Unterseite des Sandwichelements; 3: einige Bodenstörungen/Lunker an der Unterseite des Sandwichelements; 4: ganzflächig massive Bodenstörungen an der Unterseite des Sandwichelements
- 7) Beurteilung der Aushärtung der Sandwichelemente am Bandende: 1: minimale Änderung der Elementdicke nach 24 Stunden; 2: leichte Änderung der Elementdicke nach 24 Stunden; 3: deutliche Änderung der Elementdicke nach 24 Stunden
- 8) Das Brandverhalten wurde bestimmt im Kleinbrennertest nach DIN 4102

#### Herstellung der Graftpolyole

Graftpolyole, hergestellt im Semi Batch Verfahren

Die Herstellung der Graftpolyole nach dem Semi Batch Verfahren erfolgte in einem 2 Liter Autoklav ausgestattet mit 2-stufigen Rührwerk, innenliegenden Kühlschlangen und elektrischen Heizmantel. Vor Beginn der Reaktion wurde der Reaktor mit einem Gemisch aus Carrierpolyol und Macromer befüllt, mit Stickstoff

gespült und auf Synthesetemperatur von 125 bzw. 130°C erwärmt. Bei einigen Synthesen wurde der Reaktionsvorlage neben dem Carrierpolyol und dem Macromer zusätzlich ein Graftpolyol (Polyol 28) als Saat zugesetzt.

5

Der restliche Teil der Reaktionsmischung, bestehend aus weiteren Carrierpolyol, Initiator, den Monomeren und dem Reaktions-

10 moderator wurde in mindestens zwei Dosierbehältern vorgelegt. Die Synthese der Graftpolyole erfolgte durch Überführen der Rohstoffe aus den Dosierbehältern mit konstanter Dosiergeschwindigkeit über einen statischen In-Line Mischer in den Reaktor. Die Dosierdauer für das Monomer-Moderator-Gemisch betrug 150 oder 180 Minute, während das Polyol-Initiator-Gemisch über 165 oder 195 Minuten in den Reaktor dosiert wurde. Nach weiteren 10 bis 30 Minuten

15 Nachreaktionszeit bei Reaktionstemperatur wurde das Rohgraftpolyol über das Bodenablaufventil in einen Glaskolben überführt. Anschließend wurde das Produkt bei einer Temperatur von 135°C unter Vakuum (< 0,1 mbar) von den nicht umgesetzten Monomeren und anderen flüchtigen Verbindungen befreit. Das Endprodukt wurde  
20 abschließend mit Antioxidanzien stabilisiert.

Tabelle 0: Graftpolyole, hergestellt im Semi Batch Verfahren

		Polyol 20	Polyol 21	Polyol 23	Polyol 24	Polyol 27	Polyol 28
25	<b>Reaktionsbedingungen</b>						
	Temperatur (°C)	125	120	130	125	125	125
	Startdruck (bar)	0	0	0	3	3	1
	<b>Reaktorvorlage</b>						
	Carrierpolyol (g)	Polyol 13 214,17	Polyol 14 275,2	Polyol 13 336,70	Polyol 12 356,07	Polyol 15 356,07	Polyol 15 336,58
30	Macromer (g)	Polyol 16 27,36	Polyol 16 22,8	Polyol 16 18,24	Polyol 16 23,38	Polyol 16 23,38	Polyol 16 18,14
	Saat (g)	—	—	Polyol 28 60,00	Polyol 28 122,10	Polyol 28 122,10	—
	<b>Dosierstrom 1</b>						
35	Acrylnitril (g)	239,98	199,98	159,98	205,02	205,02	159,98
	Styren (g)	480,02	400,02	320,02	410,10	410,10	320,02
	N-Dodecanthiol (g)	7,27	6,06	4,85	6,46	6,46	5,23
	Dosierdauer (min)	180	180	150	150	150	150
	<b>Dosierstrom 2</b>						
40	Carrierpolyol (g)	Polyol 13 227,60	Polyol 14 292,23	Polyol 13 357,81	Polyol 12 378,4	Polyol 15 378,4	Polyol 15 357,68
	Initiator (g)	Initiator 1 3,60	Initiator 2 3,48	Initiator 1 2,40	Initiator 1 2,86	Initiator 1 2,86	Initiator 3 2,36
	Dosierdauer (min)	195	195	165	165	165	165

45



Polyol 22, hergestellt im kontinuierlichen Verfahren

Zur Herstellung von Graftpolyolen nach dem kontinuierlichen Verfahren unter Druck wurde ein 300 ml Rührreaktor mit kontinuierlichen Zu- und Abfluss eingesetzt. Der Reaktor wurde vor dem Reaktionsstart vollständig mit Polyol 12 oder Graftpolyol aus der vorhergehenden Synthese gefüllt und auf Synthesetemperatur von 133°C erwärmt. Die Reaktionsmischung wurde in zwei Dosierbehältern bereitgestellt und mit den angegebenen Dosiergeschwindigkeiten in den Reaktor gepumpt.

Dosierstrom 1	Dosiergeschwindigkeit: 14,54 g/min
Acrylnitril	449,96 g
Styren	900,05 g
15 Isopropanol	202,50 g

Dosierstrom 2	Dosiergeschwindigkeit: 15,46 g/min
Polyol 12	1578,45 g
Polyol 16	60,75 g
20 Initiator 2	10,80 g

Vor Eintritt in den Reaktor wurden beide Dosierströme über einen statischen In-line Mischer vereinigt. In der Startphase wurde das erhaltene Produkt verworfen. Der kontinuierliche Zustand wird üblicherweise nach 10 turn over, entspricht ca. 3000 ml erreicht.

Die Reaktionsmischung wurde über eine Öffnung am Boden in den Reaktor gepumpt, im Reaktor intensiv mit dem bereits darin enthaltenen Material durch Rühren (1500 U/min) vermischt und verließ den Reaktor über ein regelbares, federbelastetes Rückhalteventil am Reaktorkopf. Der Druck im Reaktor wurde bei 4 bis 10 bar gehalten, wobei die Reaktionstemperatur 140 bis 145°C betrug. Nach dem Verlassen des Reaktors wurde das jetzt drucklose Rohgraftpolyol in einem Glaskolben aufgefangen. Anschließend wurde das Produkt bei einer Temperatur von 135°C unter Vakuum (< 0,1 mbar) von den nicht umgesetzten Monomeren und anderen flüchtigen Verbindungen befreit. Das Endprodukt wurde abschließend mit Antioxidanzien stabilisiert.

40 Beispiele 1 bis 8 und Vergleichsbeispiele 1 bis 4

Vergleichsbeispiel 1 (Hartschaum zum Einsatz in Kühlgeräten; Handverschäumung)

45 Aus 54,4 Gewichtsteilen eines Polyetheralkohols auf Basis von Sorbit und Propylenoxid mit einer Hydroxylzahl von 490 mgKOH/g (Polyol 1), 25,0 Gewichtsteilen eines Polyetheralkohol auf

Basis von Saccharose, Glycerin und Propylenoxid, Hydroxylzahl: 490 mgKOH/g (Polyol 2), 0,8 Gewichtsteilen Glycerol, 1,7 Gewichtsteilen Silikonstabilisator L 6900 der Firma Crompton, 1,3 Gewichtsteilen Wasser, 0,7 Gewichtsteilen N,N-Dimethyl-  
5 cyclohexylamin, 1,1 Gewichtsteilen Lupragen® N301, BASF Aktiengesellschaft und 0,6 Gewichtsteilen Lupragen® N600, BASF Aktiengesellschaft und 14 Gewichtsteilen Cyclopentan wurde durch Vermischen eine Polyolkomponente hergestellt.

- 10 100 Gewichtsteile der Polyolkomponente wurden mit 150 Gewichtsteilen einer Mischung aus Diphenylmethandiisocyanat und Polyphenylen-polymethylen-polyisocyanat mit einem NCO-Gehalt von 31,5 Gew.-% und einer Viskosität von 200 mPas (25°C) vermischt. Dies entspricht einer Kennzahl von 132. Die Mischung wurde mit  
15 einem Vollrath-Rührer vermischt bei einer maximalen Drehzahl von 1500 min<sup>-1</sup> und dann frei aushärten lassen.

Der erhaltene Schaum hatte eine Rohdichte von 30 g/l, eine Wärmeleitfähigkeit von 20,5 mW/mK und eine Aushärtung, bestimmt aus  
20 dem Mittelwert der Messungen für die Eindruckhärte nach 2, 3 und 4 Minuten von 135 N. Der Anteil an offenen Zellen war 10 %.

#### Beispiel 1

(Hartschaum zum Einsatz in Kühlgeräten)

25

Es wurde verfahren wie in Vergleichsbeispiel 1, jedoch wurden das Polyol 2 um 25 Gewichtsteile reduziert und dafür 25 Gew.-Teile eines Graftpolyols verwendet mit einer Hydroxylzahl von 60,2 mgKOH/g, einem Feststoffgehalt von 60 Gew.-% und einer Viskosität  
30 bei 25°C von 30000 mPa·s, hergestellt durch in situ Polymerisation Acrylnitril und Styrol in einem Masseverhältnis von 1:2 in einem Trägerpolyol auf Basis von Trimethylolpropan und Propylenoxid mit einer Hydroxylzahl von 160 mgKOH/g (Polyol 20).

- 35 100 Gewichtsteile der Polyolkomponente wurden mit 113 Gewichtsteilen einer Mischung aus Diphenylmethandiisocyanat und Polyphenylen-polymethylen-polyisocyanat mit einem NCO-Gehalt von 31,5 Gew.-% und einer Viskosität von 200 mPas (25°C) vermischt. Dies entspricht einer Kennzahl von 132. Die Mischung wurde mit  
40 einem Vollrath-Rührer vermischt bei einer maximalen Drehzahl von 1500 min<sup>-1</sup> und dann frei aushärten lassen.

Der erhaltene Schaum hatte eine Rohdichte von 30 g/l, eine Wärmeleitfähigkeit von 19,2 mW/mK und eine Aushärtung, bestimmt aus  
45 dem Mittelwert der Messungen für die Eindruckhärte nach 2, 3 und 4 Minuten von 177 N. Der Anteil an offenen Zellen war 9 %.

Die Beispiele 2 bis 6 und Vergleichsbeispiel 2 wurden nach dem gleichen Verfahren durchgeführt. Die eingesetzten Rohstoffe sowie die ermittelten Schaumeigenschaften sind in Tabelle 1 dargestellt.

5

#### Vergleichsbeispiel 2

(Hartschaum zum Einsatz in Kühlgeräten; Maschinenverschäumung)

- Aus 20 Gewichtsteilen Polyol 1, 35,6 Gewichtsteilen eines Polyetheralkohols auf Basis von Saccharose, Pentaerythrit, Diethylenglykol und Propylenoxid mit einer Hydroxylzahl von 400 mgKOH/g (Polyol 3), 30 Gewichtsteilen eines Polyetheralkohols aus vicinalem Toluylendiamin, Ethylenoxid und Propylenoxid mit einer Hydroxylzahl von 400 mgKOH/g (Polyol 4), 7 Gewichtsteilen Rizinusöl, 3 Gewichtsteilen Silikonstabilisator Tegostab B 8467 der Firma Degussa, 2,3 Gewichtsteilen Wasser, 0,7 Gewichtsteilen Dimethylcyclohexylamin, 0,7 Gewichtsteilen Lupragen® N301, BASF Aktiengesellschaft, 0,7 Gewichtsteilen Dabco® T der Firma Air Products und 14 Gewichtsteilen Cyclopentan wurde durch Vermischen
- 10  
15  
20 eine Polyolkomponente hergestellt.

- 100 Gewichtsteile der Polyolkomponente wurden mit 134 Gewichtsteilen einer Mischung aus Diphenylmethandiisocyanat und Polyphenylen-polymethylen-polyisocyanat mit einem NCO-Gehalt von 31,5 Gew.-% und einer Viskosität von 200 mPas (25°C) in einer Hochdruck-Verschäummaschine vom Typ Puromat® HD 30 (Elastogran GmbH) vermischt. Dies entspricht einer Kennzahl von 122. Die Reaktionsmischung wurde in ein Formwerkzeug der Abmessungen 200 cm X 20 cm X 5 cm (Boschlanze) bzw. 40 cm X 70 cm X 9 cm
- 25  
30 eingespritzt und dort aufschäumen lassen.

Die Eigenschaften des Schaumstoffs sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

#### 35 Beispiel 4

(Hartschaum zum Einsatz in Kühlgeräten)

- Es wurde verfahren wie in Vergleichsbeispiel 2, jedoch wurden das Polyol 3 um 25 Gewichtsteile reduziert und dafür 25 Gew.-Teile
- 40 eines Graftpolyols mit einer Hydroxylzahl von 20 mgKOH/g, einem Feststoffgehalt von 45 Gew.-% und einer Viskosität bei 25°C von 8000 mPa·s, hergestellt durch in situ Polymerisation Acrylnitril und Styrol in einem Masseverhältnis von 1:2 in einem Trägerpolyol auf Basis von Glycerin, Propylenoxid und Ethylenoxid mit einer
- 45 Hydroxylzahl von 35 mgKOH/g eingesetzt. (Polyol 22).

100 Gewichtsteile der Polyolkomponente wurden mit 114 Gewichtsteilen einer Mischung aus Diphenylmethandiisocyanat und Polyphenylen-polymethylen-polyisocyanat mit einem NCO-Gehalt von 31,5 Gew.-% und einer Viskosität von 200 mPas (25°C) vermischt.

- 5 Dies entspricht einer Kennzahl von 125. Die Reaktionsmischung wurde in ein Formwerkzeug der Abmessungen 200 cm X 20 cm X 5 cm bzw. 40 cm X 70 cm X 9 cm eingespritzt und dort aufschäumen lassen.
- 10 Die Beispiele 7 und 8 sowie die Vergleichsbeispiele 3 und 4 wurden nach dem gleichen Verfahren durchgeführt. Die eingesetzten Rohstoffe sowie die ermittelten Schaumeigenschaften sind in Tabelle 2 dargestellt.

15 Tabelle 1 - Herstellung der Schaumstoffe (Handverschäumung)

	Vergleichs- beispiel 1	Bei- spiel 1	Bei- spiel 2	Bei- spiel 3	Vergleichs- bsp. 2	Bei- spiel 4	Bei- spiel 5	Bei- spiel 6
20	Polyol 1	54,4	54,4	54,4	54,4	20	20	20
	Polyol 2	25		15				
	Polyol 3				35,6	10,6	25,6	10,6
	Polyol 4				30	30	30	30
	Glycerol	0,8	0,8	0,8	0,8			
	Polyol 20		25	10				
	Polyol 21			25				25
25	Polyol 22					25	10	
	Ricinusöl				7	7	7	7
	Stabilisator 1	1,7	1,7	1,7	1,7			
	Stabilisator 2				3	3	3	3
	Wasser	1,3	1,3	1,3	1,3	2,3	2,3	2,3
30	Katalysator 1	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7
	Katalysator 2	1,1	1,1	1,1	1,1	0,7	0,7	0,7
	Katalysator 3	0,6	0,6	0,6	0,6			
	Katalysator 4				0,7	0,7	0,7	0,7
	Cyclopentan	14	14	14	14	14	14	14
35	Mischungs- verhältnis 100:	150	113	144	125	134	114	127
	Kennzahl	132	132	132	132	125	125	125
	Startzeit [s]	8	7	8	7	8	9	8
	Abbindezeit [s]	50	49	52	48	53	58	57
	Rohdichte [g/l]	30	30	29	30	28	28	27
	Offenzelligkeit [%]	10	9	10	11	9	8	10
40	Bolzentest [N/mm <sup>2</sup> ]	135	177	152	172	64	101	85
	Wärmeleitfähigkeit [mW/mK]	20,5	19,2	19,9	19,4	19,1	20,3	19,8
								20,1

Tabelle 2 - Herstellung der Schaumstoffe (Maschinenverschäumung)

	Vergleichs- beispiel 2	Bei- spiel 4	Vergleichs- beispiel 3	Bei- spiel 7	Vergleichs- beispiel 4	Bei- spiel 8
5						
	Polyol 1	20	20	20	20	20
	Polyol 3	35,6	10,6	35,6	10,6	10,6
	Polyol 4	30	30	30	30	30
	Polyol 22		25	25		25
	Ricinusöl	7	7	7	7	7
	Stabilisator 2	3	3	3	3	3
10						
	Wasser	2,3	2,3	2,3	2,3	2,3
	Katalysator 1	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7
	Katalysator 2	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7
	Katalysator 4	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7
	Cyclopentan	14	14	9,8	9,8	12,7
	Isopentan		4,2	4,2		
15						
	Isobutan				1,3	1,3
	Mischungsverhältnis 100:	134	114	134	134	114
	Kennzahl	132	132	132	132	132
	Abbindezeit [s]	44	41	47	45	44
20						
	Freigeschäumte Rohdichte [g/l]	22,0	22,5	20,8	20,7	20,6
	Minimale Füllichte [g/l]	31,8	31,2	29,5	28,3	28,3
	Fließfaktor (min. Füllichte / freie Rohdichte)	1,45	1,39	1,41	1,37	1,39
	Offenzelligkeit [%]	6	7	5	8	6
	Wärmeleitfähigkeit [mW/mK]	19,3	19,2	19,4	19,2	19,1
25						
	Druckfestigkeit (RD 35) [N/mm <sup>2</sup> ]	0,135	0,12	0,13	0,12	0,12
	Nachtrieb nach 24 h, 10 % Over- pack [mm]	91,3	90,5	91,1	90,6	90,4

30 Beispiele 10 bis 27 und Vergleichsbeispiele 5 bis 7  
(Herstellung von Sandwichelementen)

35 Aus den in den Tabellen 3, 4 und 5 aufgeführten Einsatzstoffen  
wurde eine Polyolkomponente hergestellt und im angegebenen  
Mischungsverhältnis auf einer Doppelbandanlage mit einer Mischung  
aus Diphenylmethandiisocyanat und Polyphenylen-polymethylen-poly-  
isocyanat mit einem NCO-Gehalt von 31,0 Gew.-% und einer Viskosi-  
tät von 520 mPas (25°C) zur Herstellung eines Sandwichelements  
mit einer Stärke von 80 mm bzw. 120 mm zur Reaktion gebracht.  
40 Die eingesetzten Rohstoffe sowie die Eigenschaften der Sandwich-  
elemente sind in den Tabellen 3 bis 5 aufgeführt.

Tabelle 3

	Vergleichs- beispiel 5	Bei- spiel 10	Bei- spiel 11	Bei- spiel 12	Bei- spiel 13	Bei- spiel 14	Bei- spiel 15	Bei- spiel 16
5	Polyol 2	20	20	20	20	20	20	20
	Polyol 5	18,5	18,5	18,5	18,5	18,5	18,5	18,5
	Polyol 6	16	16	16	16	16	16	16
	Polyol 7	20	20	20	20	20	20	20
	Polyol 8	10	10	10	10	10	10	10
	Glycerin	2	2	2	2	2	2	2
10	Dipropylenglykol	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
	Polyol 21		5					
	Polyol 23			10	5			
	Polyol 24				5			
	Polyol 25					5	4,5	
	Polyol 26							5
15	Flammschutzmittel 1	12	12	12	12	12	12	12
	Stabilisator 3	1	1	1	1	1	1,5	1
	Katalysator 1	4,6	4,6	4,6	4,6	4,6	4,6	4,6
	Wasser	2,53	2,53	2,53	2,53	2,53	2,53	2,53
	n-Pentan	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0
20	Mischungsverhältnis 100:	119	119	119	119	119	119	119
	Startzeit [s]	15	15	14	15	16	15	16
	Abbindezeit [s]	45	45	44	45	46	44	47
	Rohdichte [g/l]	42	41	42	43	42	44	43
	Elementdicke [mm]	80	80	80	80	80	80	80
	Bolzentest [N]	168	206	225	211	222	230	221
25	Offenzelligkeit [%]	8	10	10	8	11	10	9
	Brandverhalten (DIN 4102)	B3	B3	B3	B3	B3	B3	B3
	Aushärtung am Band- ende	3	2	1	1-2	1-2	1-2	1-2
	Lunkerhäufigkeit	3	2-3	1-2	2	1-2	1-2	2
30	Schaumstruktur	2	2	2	2	2	2	2

35

40

45

Tabelle 4

		Vergleichs- beispiel 6	Bei- spiel 17	Bei- spiel 18	Bei- spiel 19	Bei- spiel 20	Bei- spiel 21	Bei- spiel 22
5	Polyol 2	51,15	51,15	51,15	51,15	51,15	51,15	51,15
	Polyol 9	5	5	5	5	5	5	5
	Glycerin	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5
	Dipropylenglykol	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
	Polyol 20		5					
10	Polyol 23			5				
	Polyol 24				5			
	Polyol 25					5		
	Polyol 27						10	5
	Flammschutzmittel 1	20	20	20	20	20	20	20
15	Flammschutzmittel 2	5	5	5	5	5	5	5
	Flammschutzmittel 3	12,5	12,5	12,5	12,5	12,5	12,5	12,5
	Stabilisator 4	1,3	1,3	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
	Stabilisator 5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
	Katalysator 5	3,1	3,1	3,1	3,1	3,1	3,1	3,1
20	Wasser	2,55	2,55	2,55	2,55	2,55	2,55	2,55
	n-Pentan	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0
	Mischungsverhältnis 100:	126	126	126	126	126	126	126
	Startzeit [s]	17	16	17	18	18	17	17
25	Abbindezeit [s]	45	44	45	46	46	44	45
	Rohdichte [g/l]	40	41	40	40	39	40	40
	Elementdicke [mm]	120	120	120	120	120	120	120
	Offenzelligkeit [%]	8	9	11	10	10	9	11
	Bolzentest [N]	120	185	194	201	203	231	206
30	Brandverhalten (DIN 4102)	B2	B2	B2	B2	B2	B2	B2
	Aushärtung am Bandende	3	2	1-2	1-2	1-2	1	1-2
	Lunkerhäufigkeit	3	2	1-2	1-2	2	1-2	1-2
	Schaumstruktur	2	2	2	2	22	2	2

30

35

40

45

Tabelle 5

	Vergleichs- beispiel 7	Bei- spiel 23	Bei- spiel 24	Bei- spiel 25	Bei- spiel 26	Bei- spiel 27
5	Polyol 11	31,14	31,14	31,14	31,14	31,14
	Polyol 12	38,47	38,47	38,47	38,47	38,47
	Polyol 24		2			
	Polyol 25		5	4,5		
	Polyol 26				5	
	Polyol 27					5
10	Dipropylenglykol	20,25	20,25	20,25	20,25	20,25
	Ethylenglykol	3,3	3,3	3,3	3,3	3,3
	Stabilisator 6	3,12	3,12	3,12	3,62	3,12
	Katalysator 2	0,32	0,32	0,32	0,32	0,32
	Katalysator 6	2,93	2,93	2,93	2,93	2,93
	Wasser	0,47	0,47	0,47	0,47	0,47
15	Cyclopentan	17	17	17	17	17
	Mischungsverhältnis 100:	300	300	300	300	300
	Startzeit	18	17	18	16	19
	Abbindezeit	29	30	29	29	31
	Rohdichte	69	70	69	69	70
20	Elementdicke [mm]	80	80	80	80	80
	Offenzelligkeit [%]	7	8	6	7	5
	Brandverhalten (DIN 4102)	B3	B3	B3	B3	B3
	Aushärtung am Bandende	3	2-3	1-2	1-2	1
	Lunkerhäufigkeit	3	2-3	1-2	1	1-2
	Schaumstruktur	2	2	2	2	2

25

## Eingesetzte Rohstoffe:

- Polyol 1: Polyetheralkohol auf Basis von Sorbit, Propylenoxid, Hydroxylzahl: 500 mgKOH/g
- 30 Polyol 2: Polyetheralkohol auf Basis von Saccharose, Glycerin und Propylenoxid, Hydroxylzahl: 490 mgKOH/g
- Polyol 3: Polyetheralkohol auf Basis von Saccharose, Pentaerythrit, Diethylenglykol und Propylenoxid, Hydroxylzahl: 400 mgKOH/g
- 35 Polyol 4: Polyetheralkohol aus vicinalem Toluyldiamin, Ethylenoxid und Propylenoxid, Hydroxylzahl: 400 mgKOH/g
- Polyol 5: Polyetheralkohol auf Basis von Saccharose, Diethylenglykol und Propylenoxid, Hydroxylzahl: 440 mgKOH/g
- 40 Polyol 6: Polyetheralkohol auf Basis von Propylenglykol und Propylenoxid, Hydroxylzahl: 105 mgKOH/g
- Polyol 7: Polyetheralkohol auf Basis von Sorbitol und Propylenoxid, Hydroxylzahl: 340 mgKOH/g
- Polyol 8: Polyesteralkohol auf Basis technische Dimerfettsäure, Glycerol, Hydroxylzahl: 400 mgKOH/g
- 45 Polyol 9: Polyetheralkohol auf Basis von Ethylendiamin und Propylenoxid, Hydroxylzahl: 770 mgKOH/g



- Polyol 10: Polyetheralkohol auf Basis von Propylenglykol und Propylenoxid, Hydroxylzahl: 250 mgKOH/g
- Polyol 11: Polyetheralkohol hergestellt aus Adipinsäure, Phthalsäureanhydrid, Ölsäure und 1,1,1-Trimethylolpropan, Hydroxylzahl 385 mgKOH/g
- 5 Polyol 12: Polyetheralkohol auf Basis von Glycerin, Ethylenoxid und Propylenoxid, Hydroxylzahl: 35 mgKOH/g
- Polyol 13: Polyetheralkohol auf Basis von Trimethylolpropan und Propylenoxid, Hydroxylzahl: 160 mgKOH/g
- 10 Polyol 14: Polyetheralkohol auf Basis von Toluyldiamin, Ethylenoxid und Propylenoxid, Hydroxylzahl: 160 mgKOH/g
- Polyol 15: Polyetheralkohol auf Basis von Glycerin, Ethylenglykol, Ethylenoxid und Propylen-oxid, Hydroxylzahl: 48 mgKOH/g
- Polyol 16: Monofumarate Ester mit einer Hydroxylzahl von 18,8 mgKOH/g und einer Viskosität von 7400 mPas, hergestellt durch Umsetzung von Maleinsäureanhydrid mit einem Polyol auf Basis von Trimethylolpropan, Propylenoxid und Ethylenoxid mit einer Hydroxylzahl von 26,6 mgKOH/g.
- 15 20 Polyol 20: Graftpolyol mit einer Hydroxylzahl von 60,2 mgKOH/g, einem Feststoffgehalt von 60 Gew.-% und einer Viskosität bei 25°C von 30000 mPa·s, hergestellt durch in situ Polymerisation Acrylnitril und Styrol in einem Masseverhältnis von 1:2 in einem Trägerpolyol auf Basis von Trimethylolpropan und Propylenoxid, Hydroxylzahl: 160 mgKOH/g
- 25 Polyol 21: Graftpolyol mit einer Hydroxylzahl von 77 mgKOH/g, einem Feststoffgehalt von 52 Gew.-% und einer Viskosität bei 25°C von 42000 mPa·s, hergestellt durch in situ Polymerisation Acrylnitril und Styrol in einem Masseverhältnis von 1:2 in einem Trägerpolyol auf Basis von vicinalem Toluyldiamin, Ethylenoxid und Propylenoxid, Hydroxylzahl: 160 mgKOH/g
- 30 Polyol 22: Graftpolyol mit einer Hydroxylzahl von 20 mgKOH/g, einem Feststoffgehalt von 45 Gew.-% und einer Viskosität bei 25°C von 9000 mPa·s, hergestellt durch in situ Polymerisation Acrylnitril und Styrol in einem Masseverhältnis von 1:2 in einem Trägerpolyol auf Basis von Glycerin, Propylenoxid und Ethylenoxid mit einer Hydroxylzahl von 35 mgKOH/g
- 35 40 Polyol 23: Graftpolyol mit einer Hydroxylzahl von 91 mgKOH/g, einem Feststoffgehalt von 41 Gew.-% und einer Viskosität bei 25°C von 3000 mPa·s, hergestellt durch in situ Polymerisation Acrylnitril und Styrol in einem Masseverhältnis von 1:2 in einem Trägerpolyol auf Basis von Trimethylolpropan und Propylenoxid, Hydroxylzahl: 160 mgKOH/g.
- 45

- Polyol 24: Graftpolyol mit einer Hydroxylzahl von 20 mgKOH/g, einem Feststoffgehalt von 45 Gew.-% und einer Viskosität bei 25°C von 9000 mPa·s, hergestellt durch in situ Polymerisation Acrylnitril und Styrol in einem Masseverhältnis von 1:2 in einem Trägerpolyol auf Basis von Trimethylolpropan und Propylenoxid, Hydroxylzahl: 35 mgKOH/g
- Polyol 25: Mischung aus 2 Gewichtsteilen Polyol 22 und 3 Gewichtsteilen Polyol 10
- 10 Polyol 26: Mischung aus 2 Gewichtsteilen Polyol 22 und 3 Gewichtsteilen Polyol 6
- Polyol 27: Graftpolyol mit einer Hydroxylzahl von 26 mgKOH/g, einem Feststoffgehalt von 45 Gew.-% und einer Viskosität bei 25°C von 6000 mPa·s, hergestellt durch in situ Polymerisation Acrylnitril und Styrol in einem Masseverhältnis von 1:2 in einem Trägerpolyol auf Basis von Glycerin, Ethylenglykol und Propylenoxid und Ethylenoxid, Hydroxylzahl: 48 mgKOH/g
- 15 Polyol 28: Graftpolyol mit einer Hydroxylzahl von 28,4 mgKOH/g, einem Feststoffgehalt von 41 % und einer Viskosität bei 25°C von 4500 mPa·s, hergestellt durch in situ Polymerisation Acrylnitril und Styrol in einem Masseverhältnis von 1:2 in einem Trägerpolyol auf Basis von Glycerin und Monoethylenglycol, Ethylenoxid und Propylenoxid, Hydroxylzahl: 48 mgKOH/g
- 20
- 25 Flammenschutzmittel 1: Trischlorpropylphosphat  
Flammenschutzmittel 2: Diethylethanphosphonat  
Flammenschutzmittel 3: Ixol® B251, Solvay AG  
Stabilisator 1: L6900, Crompton Corp.
- 30 Stabilisator 2: Tegostab® B8467, Degussa AG  
Stabilisator 3: OS340, Bayer AG  
Stabilisator 4: Tegostab® B8466, Degussa AG  
Stabilisator 5: Dabco® DC5103, Air Products  
Stabilisator 6: 1:1-Gemisch aus Tegostab® B8461 und Tegostab® B8409, Degussa AG
- 35 Katalysator 1: N,N-Dimethylcyclohexylamin  
Katalysator 2: Lupragen® N301, BASF Aktiengesellschaft  
Katalysator 3: Lupragen® N600, BASF Aktiengesellschaft  
Katalysator 4: Dabco® T, Air Products
- 40 Katalysator 5: KX315, Elastogran GmbH  
Katalysator 6: 47%ige Lösung von Kaliumacetat in Ethylenglykol  
Initiator 1: Trigonox® 121, Akzo Nobel Chemikals GmbH  
Initiator 2: Vazo® 67, Du Pont de Nemours GmbH  
Initiator 3: Wako® V 601, Wako Chemicals GmbH
- 45

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Polyurethan-Hartschaumstoffen  
5 durch Umsetzung von

a) Polyisocyanaten mit

10 b) Verbindungen mit mindestens zwei mit Isocyanatgruppen  
reaktiven Wasserstoffatomen in Gegenwart von

c) Katalysatoren,

15 d) Treibmitteln,

dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindungen mit mindestens  
zwei mit Isocyanatgruppen reaktiven Wasserstoffatomen min-  
destens ein Graftpolyol, herstellbar durch in situ Polymeri-  
sation von ethylenisch ungesättigten Monomeren in Polyether-  
20 alkoholen, enthalten.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die  
Graftpolyole in einer Menge von bis zu 100 Gew.-%, bezogen  
auf die Komponente b, eingesetzt werden.

25 3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die  
Graftpolyole in einer Menge von 0,5 bis 70 Gew.-%, jeweils  
bezogen auf die Komponente b, eingesetzt werden.

30 4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die  
Graftpolyole bei der Herstellung von Polyurethan-Hartschaum-  
stoffen für den Einsatz in Kühlgeräten in einer Menge von  
3 bis 70 Gew.-%, bezogen auf die Komponente b, eingesetzt  
werden.

35 5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die  
Graftpolyole bei der Herstellung von Polyurethan-Hartschaum-  
stoffen für den Einsatz in Sandwich-Elementen in einer Menge  
von 0,5 bis 35 Gew.-%, bezogen auf die Komponente b, ein-  
40 gesetzt werden.

6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die  
Graftpolyole eine Hydroxylzahl im Bereich zwischen 20 und  
120 mg KOH/g aufweisen.

45

7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Verteilung der Graftpolyolpartikel ein Maximum zwischen 0,1  $\mu\text{m}$  bis 8  $\mu\text{m}$  aufweist.
- 5 8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Graftpolyole eine bimodale Teilchengrößenverteilung mit zwei deutlich separierten Maxima der Polymere aufweisen.
- 10 9. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Graftpolyole durch in situ Polymerisation von ethylenisch ungesättigten Monomeren in Polyetheralkoholen mit einer Funktionalität von 2 bis 8 und einer Hydroxylzahl im Bereich zwischen 100 und 800 mgKOH/g hergestellt werden, die durch Anlagerung von Alkylenoxiden an H-funktionelle Start-
- 15 substanzen erhältlich sind, wobei die Startsubstanzen ausgewählt sind aus der Gruppe, enthaltend mehrfunktionelle Alkohole, Zuckeralkohole, aliphatische Amine und aromatische Amine.
- 20 10. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Graftpolyole durch in situ Polymerisation von ethylenisch ungesättigten Monomeren in Polyetheralkoholen, die durch basisch katalysierte Anlagerung von Alkylenoxiden an Toluyldiamin erhalten werden, herstellbar sind.
- 25 11. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Graftpolyole durch in situ Polymerisation von ethylenisch ungesättigten Monomeren in Polyetheralkoholen, die durch basische oder durch Multimetallcyanidkomplexe katalysierte Anlagerung von Alkylenoxiden an Trimethylolpropan erhalten
- 30 werden, herstellbar sind.
12. Polyurethan-Hartschaumstoffe, herstellbar nach einem der Ansprüche 1 bis 10.
- 35 13. Graftpolyole, herstellbar durch in situ Polymerisation von ethylenisch ungesättigten Monomeren in Polyetheralkoholen mit einer Hydroxylzahl im Bereich zwischen 100 und 600 mgKOH/g, die durch Anlagerung von Alkylenoxiden an H-funktionelle Startsubstanzen erhältlich sind, wobei die Startsubstanzen ausgewählt sind aus der Gruppe, enthaltend mehrfunktionelle Alkohole, Zuckeralkohole, aliphatische Amine und aromatische Amine.
- 40
- 45

14. Graftpolyole nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet,  
dass sie durch in situ Polymerisation von ethylenisch  
ungesättigten Monomeren in Polyetheralkoholen mit einer  
Hydroxylzahl im Bereich zwischen 140 und 240 mgKOH/g, die  
5 durch Anlagerung von Alkylenoxiden an Toluyldiamin erhalten  
werden.
15. Graftpolyole nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, sie  
durch in situ Polymerisation von ethylenisch ungesättigten  
10 Monomeren in Polyetheralkoholen mit einer Hydroxylzahl im  
Bereich zwischen 140 und 240 mgKOH/g, die durch Anlagerung  
von Alkylenoxiden an Trimethylolpropan erhalten werden.

15

20

25

30

35

40

45

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
 IPC 7 C08G18/40 C08G18/63 C08G18/48

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
 IPC 7 C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 316 788 A (BASF CORP) 24 May 1989 (1989-05-24) page 7, line 10 -page 7, line 26 page 2, line 40 -page 3, line 15; claims 1,2,4 tables I,II	1-6
X	WO 99 60045 A (GALINA CLAUDIO ;SHELL INT RESEARCH (NL)) 25 November 1999 (1999-11-25) page 4, line 4 -page 6, line 29 page 9, line 19 -page 10, line 11 tables I,II claims 1,2,6,7	1-6, 10-12
	--- -/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the International filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*G\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the International search

19 January 2004

Date of mailing of the International search report

27/01/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Heidenhain, R

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PC 03/11014

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>EP 0 587 317 A (DAVIDSON TEXTRON INC)  16 March 1994 (1994-03-16)  page 2, line 49 -page 3, line 8  claims 1,6,8</p> <p style="text-align: center;">---</p>	<p>1-6,  10-12</p>
X	<p>US 6 423 755 B1 (ALLEN MARK P ET AL)  23 July 2002 (2002-07-23)  column 6, line 6 -column 6, line 24  examples 1-3  tables 1,2</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	<p>1-6,  10-12</p>

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0316788	A	24-05-1989	US 4866102 A	12-09-1989
			AU 2514088 A	25-05-1989
			BR 8806091 A	08-08-1989
			CA 1314114 C	02-03-1993
			EP 0316788 A2	24-05-1989
			JP 1252619 A	09-10-1989
			JP 2828450 B2	25-11-1998
			KR 9706671 B1	29-04-1997
			MX 165667 B	27-11-1992
			NZ 227002 A	26-04-1991
WO 9960045	A	25-11-1999	AU 4363899 A	06-12-1999
			CA 2329070 A1	25-11-1999
			WO 9960045 A1	25-11-1999
			EP 1086158 A1	28-03-2001
			JP 2002515527 T	28-05-2002
EP 0587317	A	16-03-1994	US 5232957 A	03-08-1993
			AU 4469993 A	17-03-1994
			CA 2103964 A1	12-03-1994
			CZ 9301872 A3	16-03-1994
			DE 69324747 D1	10-06-1999
			DE 69324747 T2	30-12-1999
			EP 0587317 A2	16-03-1994
			ES 2130229 T3	01-07-1999
			JP 6206970 A	26-07-1994
			MX 9305591 A1	31-03-1994
			PL 300344 A1	18-04-1994
US 6423755	B1	23-07-2002	AU 3843201 A	03-09-2001
			BR 0108787 A	03-12-2002
			CA 2401012 A1	30-08-2001
			CN 1404503 T	19-03-2003
			EP 1263868 A1	11-12-2002
			JP 2003524051 T	12-08-2003
			WO 0162842 A1	30-08-2001
			US 2002169227 A1	14-11-2002



A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
 IPK 7 C08G18/40 C08G18/63 C08G18/48

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RESEARCHIERTE GEBIETE

Researchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
 IPK 7 C08G

Researchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die researchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 316 788 A (BASF CORP) 24. Mai 1989 (1989-05-24) Seite 7, Zeile 10 -Seite 7, Zeile 26 Seite 2, Zeile 40 -Seite 3, Zeile 15; Ansprüche 1,2,4 Tabellen I,II	1-6
X	WO 99 60045 A (GALINA CLAUDIO ;SHELL INT RESEARCH (NL)) 25. November 1999 (1999-11-25) Seite 4, Zeile 4 -Seite 6, Zeile 29 Seite 9, Zeile 19 -Seite 10, Zeile 11 Tabellen I,II Ansprüche 1,2,6,7	1-6, 10-12
	---	
	---	
	-/--	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

19. Januar 2004

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

27/01/2004

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde  
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Heidenhain, R

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANZUSEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 587 317 A (DAVIDSON TEXTRON INC) 16. März 1994 (1994-03-16) Seite 2, Zeile 49 -Seite 3, Zeile 8 Ansprüche 1,6,8 ---	1-6, 10-12
X	US 6 423 755 B1 (ALLEN MARK P ET AL) 23. Juli 2002 (2002-07-23) Spalte 6, Zeile 6 -Spalte 6, Zeile 24 Beispiele 1-3 Tabellen 1,2 -----	1-6, 10-12

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0316788	A	24-05-1989	US 4866102 A	12-09-1989
			AU 2514088 A	25-05-1989
			BR 8806091 A	08-08-1989
			CA 1314114 C	02-03-1993
			EP 0316788 A2	24-05-1989
			JP 1252619 A	09-10-1989
			JP 2828450 B2	25-11-1998
			KR 9706671 B1	29-04-1997
			MX 165667 B	27-11-1992
			NZ 227002 A	26-04-1991
WO 9960045	A	25-11-1999	AU 4363899 A	06-12-1999
			CA 2329070 A1	25-11-1999
			WO 9960045 A1	25-11-1999
			EP 1086158 A1	28-03-2001
			JP 2002515527 T	28-05-2002
EP 0587317	A	16-03-1994	US 5232957 A	03-08-1993
			AU 4469993 A	17-03-1994
			CA 2103964 A1	12-03-1994
			CZ 9301872 A3	16-03-1994
			DE 69324747 D1	10-06-1999
			DE 69324747 T2	30-12-1999
			EP 0587317 A2	16-03-1994
			ES 2130229 T3	01-07-1999
			JP 6206970 A	26-07-1994
			MX 9305591 A1	31-03-1994
			PL 300344 A1	18-04-1994
US 6423755	B1	23-07-2002	AU 3843201 A	03-09-2001
			BR 0108787 A	03-12-2002
			CA 2401012 A1	30-08-2001
			CN 1404503 T	19-03-2003
			EP 1263868 A1	11-12-2002
			JP 2003524051 T	12-08-2003
			WO 0162842 A1	30-08-2001
			US 2002169227 A1	14-11-2002

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**